

Rec'd PCT/PTO 15 DEC 2004  
Rec'd PCT/PTO/JP 03/03066

REC'D 15 AUG 2003  
WIPO PCT

26.06.03

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年10月29日

出願番号 Application Number: 特願2002-314710

[ST. 10/C]: [JP2002-314710]

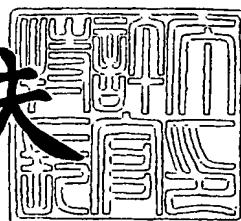
出願人 Applicant(s): 東洋紡績株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 CN02-0855  
【提出日】 平成14年10月29日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所  
【氏名】 野村 幸弘  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003160  
【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社  
【代表者】 津村 準二  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 000619  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリベンザゾール繊維からなる複合材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 温度 80℃ 相対湿度 80% 霧囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 75% 以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする複合材料。

【請求項 2】 ポリベンザゾール繊維が、キセノン光 100 時間暴露後の強度保持率が 50% 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 3】 熱分解温度が 200℃ 以上の高耐熱性であり鉛酸に溶解する有機顔料をポリベンザゾール繊維中に含んでなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の複合材料。

【請求項 4】 有機顔料がその分子構造中に  $-N=$  及び  $/$  又は  $NH-$  基を有することを特徴とする請求項 3 記載の複合材料。

【請求項 5】 有機顔料がペリノン及び  $/$  又はペリレン類であることを特徴とする請求項 3 記載の複合材料。

【請求項 6】 有機顔料がフタロシアニン類であることを特徴とする請求項 3 記載の複合材料。

【請求項 7】 有機顔料がキナクリドン類であることを特徴とする請求項 3 記載の複合材料。

【請求項 8】 有機顔料がジオキサジン類であることを特徴とする請求項 3 記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリベンザゾール繊維からなる複合材料に関するもので、更に詳しくは、高温かつ高湿度下に暴露されたときに優れた耐久性を有すると共に、耐光性にも優れたポリベンザゾール繊維からなる複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

高強度、高耐熱性を有する纖維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール纖維が知られている。従来、纖維強化複合材料としては、ガラス纖維が使用されてきたが、高強度化、軽量化を目的に最近では炭素纖維あるいはアラミド纖維を用いたものが開発、実用化されている。しかし、炭素纖維は力学性能的には非常に優れるものの、衝撃性が悪く、脆いという問題点があった。一方アラミド纖維は耐衝撃性は比較的良好な性能を示すが、その弾性率が炭素纖維よりも低いために補強効果が小さい。ポリベンザゾール纖維からなる複合材料は、耐衝撃性、弾性率共にすぐれ、炭素纖維を凌ぐ補強効果を示し、次世代の製品として期待されている。

#### 【0003】

通常、ポリベンザゾール纖維は、上記ポリマーやコポリマーと酸溶媒を含むドープを紡糸口金より押し出した後、凝固性流体（水、または水と無機酸の混合液）中に浸漬して凝固させ、さらに水洗浴中で徹底的に洗浄し大部分の溶媒を除去した後、水酸化ナトリウム等の無機塩基の水溶液槽を通り、抽出されずに、糸中に残っている酸を中和した後、乾燥することによって得られる。

#### 【0004】

この様にして製造されるポリベンザゾール纖維は上記に記載した通り、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、纖維強化複合材料としても使用されていることは前述した通りであるが、耐光性を含めさらなる性能の向上が期待されており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を充分に維持することができる耐久性に優れたポリベンザゾール纖維からなる複合材料が強く望まれていた。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下が小さく、且つ耐光性の優れた纖維強化複合材料を提供することである。

#### 【0006】

### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。熱分解温度が200℃以上の高耐熱性であり鉛酸に溶解する有機顔料で、好ましくはその分子構造中に—N=及び／又はNH—基を有するもの、なかでもペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、またはジオキサジン類を糸中に含有せしめることにより、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下が小さく、且つ耐光性の優れたセメント・コンクリート補強シートが得られることを見いだし本発明に至った。

即ち、本発明は下記の構成からなる。

1. 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上のポリベンザゾール纖維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする複合材料。
2. ポリベンザゾール纖維が、キセノン光100時間暴露後の強度保持率が50%以上であることを特徴とする上記第1記載の複合材料。
3. 热分解温度が200℃以上の高耐熱性であり鉛酸に溶解する有機顔料をポリベンザゾール纖維中に含んでなることを特徴とする上記第1又は2記載の複合材料。
4. 有機顔料がその分子構造中に—N=及び／又はNH—基を有することを特徴とする上記第3記載の複合材料。
5. 有機顔料がペリノン及び／又はペリレン類であることを特徴とする上記第3記載の複合材料。
6. 有機顔料がフタロシアニン類であることを特徴とする上記第3記載の複合材料。
7. 有機顔料がキナクリドン類であることを特徴とする上記第3記載の複合材料。
8. 有機顔料がジオキサジン類であることを特徴とする上記第3記載の複合材料。

以下、本発明を詳述する。

【0007】

本発明における熱分解温度が200℃以上の高耐熱性を有し鉱酸に溶解する有機顔料として、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、染色レーキ、イソインドリノン類、イソインドリン類、ジオキサジン類、ペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類等が挙げられる。その中でも分子内に—N=及び／又はNH—基を有するものが好ましく、より好ましくはジオキサジン類、ペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類である。

### 【0008】

ペリノン及び／又はペリレン類としては、ビスベンズイミダゾ [2, 1-b: 2', 1' - i] ベンゾ [1m n] [3, 8] フェナントロリン-8, 17-ジオン、ビスベンズイミダゾ [2, 1-b: 1', 2' - j] ベンゾ [1m n] [3, 8] フェナントロリン-6, 9-ジオン、2, 9-ビス (p-メトキシベンジル) アントラ [2, 1, 9-d e f: 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2H, 9H) -テトロン、2, 9-ビス (p-エトキシベンジル) アントラ [2, 1, 9-d e f: 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2H, 9H) -テトロン、2, 9-ビス (3, 5-ジメチルベンジル) アントラ [2, 1, 9-d e f: 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2H, 9H) -テトロン、2, 9-ビス (p-メトキシフェニル) アントラ [2, 1, 9-d e f: 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2H, 9H) -テトロン、2, 9-ビス (p-エトキシフェニル) アントラ [2, 1, 9-d e f: 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2H, 9H) -テトロン、2, 9-ビス (3, 5-ジメチルフェニル) アントラ [2, 1, 9-d e f: 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2H, 9H) -テトロン、2, 9-ジメチルアントラ [2, 1, 9-d e f: 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2H, 9H) -テトロン、2, 9-ビス (4-フェニルアゾフェニル) アントラ [2, 1, 9-d e f: 6, 5, 10-d' e' f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10 (2H, 9H) -テトロン、8, 16-ピランスレンジオン等があげられる。

これらのペリノン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量

はポリベンザゾールに対して0.01%～20%、好ましくは0.1%～10%である。

### 【0009】

フタロシアニン類としては、フタロシアニン骨格を有していればその中に配位する金属の有無および原子種は問わない。これらの化合物の具体例としては、29H, 31H-フタロシアニネット(2-) -N29, N30, N31, N32銅、29H, 31H-フタロシアニネット(2-) -N29, N30, N31, N32鉄、29H, 31H-フタロシアニネット-N29, N30, N31, N32コバルト、29H, 31H-フタロシアニネット(2-) -N29, N30, N31, N32銅、オキソ(29H, 31H-フタロシアニネット(2-) -N29, N30, N31, N32)、(SP-5-12)チタニウム等があげられる。また、これらのフタロシアニン骨格が1個以上のハロゲン原子、メチル基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

これらのフタロシアニン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%～20%、好ましくは0.1%～10%である。

### 【0010】

キナクリドン類としては、5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジメチルキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジクロロキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジプロモキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン等があげられる。

これらのキナクリドン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%～20%、好ましくは0.1%～10%である。

### 【0011】

ジオキサジン類としては9, 19-ジクロロ-5, 15-ジエチル-5, 15-ジヒドロジインドロ[2, 3-c:2', 3'-n]トリフェノジオキサジン、8, 18-ジクロロ-5, 15-ジエチル-5, 15-ジヒドロジインドロ[3

, 2-b: 3', 2' -m] トリフェノジオキサジン等が挙げられる。これらのジオキサジン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%~20%、好ましくは0.1%~10%である。

#### 【0012】

また、ペリレン類、ペリノン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、およびジオキサジン類の2つまたは3つ以上の化合物の併用も可能である。

勿論本発明技術内容はこれらに限定されるものではない。

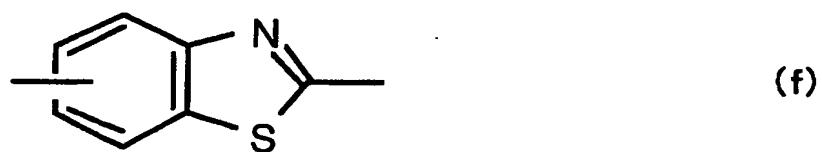
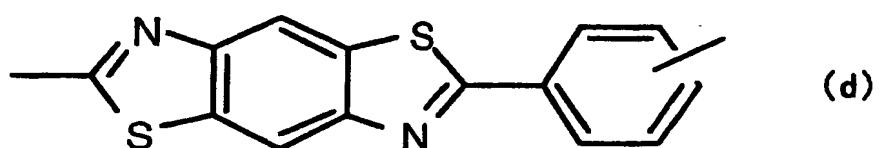
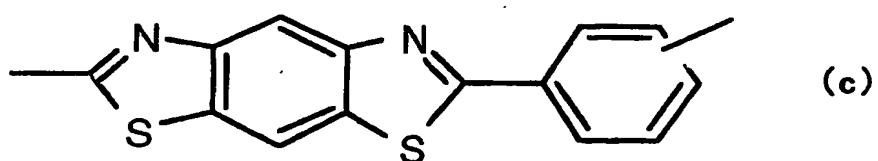
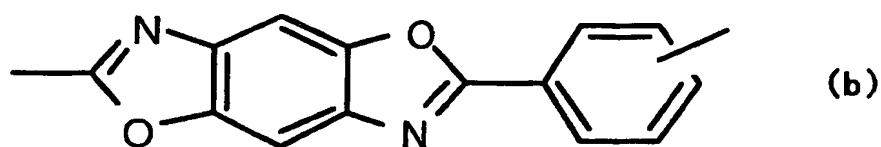
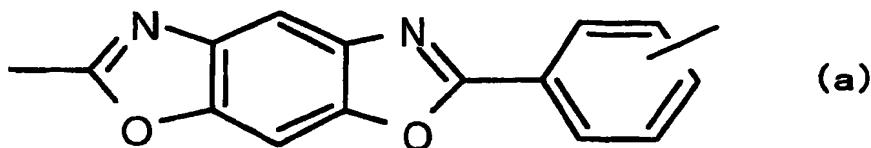
#### 【0013】

本発明に係る複合材料に使用されるポリベンザゾール繊維とは、ポリベンザゾールポリマーよりなる繊維をいい、ポリベンザゾール（P B Z）とは、ポリベンゾオキサゾール（P B O）、ポリベンゾチアゾール（P B T）、またはポリベンズイミダゾール（P B I）から選ばれる1種以上のポリマーをいう。本発明においてP B Oは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含むポリマーをいい、その芳香族基は必ずしもベンゼン環である必要は無い。さらにP B Oは、ポリ（p-フェニレンベンゾビスオキサゾール）や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の単位からなるポリマーが広く含まれる。同様の考え方は、P B TやP B Iにも適用される。また、P B O、P B T及び、またはP B Iの混合物、P B O、P B T及びP B Iのブロックもしくはランダムコポリマー等のような二つまたはそれ以上のポリベンザゾールポリマーの混合物、コポリマー、ブロックポリマーも含まれる。好ましくは、ポリベンザゾールは、鉱酸中、特定濃度で液晶を形成するライオトロピック液晶ポリマーである。

#### 【0014】

P B Zポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。当該ポリマーは構造式（a）～（f）に記載されているモノマー単位から成る。

【化1】



【0015】

ポリベンザゾール繊維は、ポリベンザゾールポリマーの溶液（P B Zポリマードープ）より製造されるが、当該ドープを調製するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解しうる非酸化性の鉱酸が挙げられる。好適な非酸化性鉱酸の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸および高濃度の硫酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。その中でもポリリン酸及びメタンスルホン

酸が、最も好ましくはポリリン酸である。

### 【0016】

ドープ中のポリマー濃度は、1～30%、好ましくは1～20%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドープ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20重量%を越えることはない。

### 【0017】

本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドープは公知の方法で合成される。例えばWolfeらの米国特許第4,533,693号明細書（1985.8.6）、Sybertらの米国特許第4,772,678号明細書（1988.9.22）、Harrisの米国特許第4,847,350号明細書（1989.7.11）またはGregoryらの米国特許第5,089,591号明細書（1992.2.18）に記載されている。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気で高速攪拌及び高剪断条件のもと約60℃から230℃までの間で段階的または任意の昇温速度で温度を上げることで反応させられる。

### 【0018】

このようにして得られるドープを紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第5,034,250号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドープは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去すること無く、かつ、ドープと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。

### 【0019】

紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等の無機塩基で中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、ポリベンザゾールポリマーを溶解している鉱酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に纖維またはフィラ

メントを接触させ、ドープから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉱酸金属原子濃度が重量で 8000 ppm 以下、更に好ましくは 5000 ppm 以下に洗浄される。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

### 【0020】

本発明に係わる複合材料に使用されるポリベンザゾール繊維の第一の特徴は、有機顔料を含んでいることであり、これにより、温度 80 °C 相対湿度 80 % 霧囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 75 % 以上を達成できる。ここでいう有機顔料は前述のごとく熱分解温度が 200 °C 以上であり、鉱酸に溶解するものであり、好ましくはその分子構造中に -N= 及び / 又は NH - を有する顔料である。より好ましくは、ペリノン及び / 又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、またはジオキサジン類である。また、鉱酸とは、メタンスルфон酸またはポリリン酸である。

### 【0021】

これらの有機顔料を糸中に含有させる方法としては、特に限定されず、ポリベンザゾールの重合のいずれの段階または重合終了時のポリマードープの段階で含有させることができる。例えば、有機顔料をポリベンザゾールの原料を仕込む際に同時に仕込む方法、段階的または任意の昇温速度で温度を上げて反応させていたる任意の時点で添加する方法、また、重合反応終了時に反応糸中に添加し、攪拌混合する方法が好ましい。

### 【0022】

水洗後、50 °C 以上、通常 300 °C 以下でフィラメントを乾燥することにより有機顔料を固定する。乾燥処理後の引っ張り強度保持率は、有機顔料を含有していないポリベンザゾール繊維に対して 80 % 以上を有しており、乾燥処理によるポリマーへの悪影響は少ない。

### 【0023】

本発明に係わる複合材料に使用されるポリベンザゾール繊維の第二の特徴は、糸中での有機顔料が欠点となって繊維の初期強度が低下することも無く、良好に

保持されることである。また、紡糸時の可紡性も良好であり、糸切れの無い良好な操業性が維持される。これは、添加した顔料が鉛酸に溶解するため、ポリマードープ中でも溶解しているためと推測される。有機顔料含有量が20%を超えるとフィラメント纖度の増加で初期の糸強度が低くなるため好ましくない。

#### 【0024】

纖維内部における高耐熱性有機顔料の化学的な存在状態あるいはその作用については明確には分かっていない。高耐熱性有機顔料分子がポリベンザゾール纖維中のミクロボイド内に満たされているため、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても外からの水蒸気がポリベンザゾール分子に到達しにくくなり強度低下が起こりにくくなるのか、あるいは、ポリベンザゾール纖維中に残留している鉛酸が水分により解離して放出した水素イオンを有機顔料が捕捉して系内を中性化することにより強度低下を抑制しているのか、あるいは、発達した共役系を有する高耐熱性有機顔料が纖維中で何らかの理由で発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させているのか等が推定される。

耐光性についても同様のことが言える。高耐熱性有機顔料の機能は、遮光効果により光照射が緩和されるのか、または、光照射により励起したポリベンザゾール分子を直ちに基底状態に戻すのか、あるいは、酸素分子との相互作用等により発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させているのか等が推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

#### 【0025】

本発明に係わる耐久性に優れたポリベンザゾール纖維からなる複合材料は一方強化、撚等方積層、織物積層のいずれの形態が用いられてもよい。また、マトリックス樹脂はエポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂またはP P S、P E E Kなどのスーパーエンプラ、あるいはP E、P P、ポリアミドなどの汎用熱可塑性樹脂など、いずれの樹脂が使用されても良い。

#### 【0026】

##### 【実施例】

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適當

に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

### 【0027】

高温かつ高湿度下における強度低下の評価は、サンプルを恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、標準状態（温度：20±2℃、相対湿度65±2%）の試験室内に取り出し、30分以内に引張試験を実施し、処理前の強度に対する処理後の強度保持率で評価を行った。

高温高湿度下での保管試験にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて700時間処理を実施した。引張強度の測定は、引張試験機（島津製作所製、型式AG-50KNG）を用いて測定した。

光暴露試験は、水冷キセノンアーク式ウェザーメーター（アトラス社製、形式Ci35A）を使用し、金属フレームに補強用ポリベンザゾール繊維製材料を固定して装置にセットし、内側フィルターガラスに石英、外側フィルターガラスにボロシリケート、タイプSを使用し、放射照度：0.35W/m<sup>2</sup>（at 340nm）、ブラックパネル温度：80℃±3℃、試験槽内湿度：50%±5%で100時間連続照射を行った。

### 【0028】

（実施例1）

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレタル酸260.8g、122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ（p-フェニレンベンゾビスオキサゾール）ドープ2.0kgに29H, 31H-フタロシアニネット（2-）-N29, N30, N31, N32銅15.2gを添加して攪拌混合した。

その後、フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径180μm、孔数166のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置され

た第1洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は30cmとした。60℃の空気中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を200m/分とし、紡糸延伸倍率を30とした。ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が6000ppm以下になるまで水洗した。さらに、1%NaOH水溶液で10秒間中和した後30秒間水洗後、200℃で3分間乾燥して、糸を糸管に巻き取った。

こうして得られた糸を前述の方法を用いて耐久性の評価を実施したところ、光暴露試験では83%、高温高湿下の保管試験では90%の強度保持率を示した。

### 【0029】

#### (比較例1)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸260.8g、122%ポリリン酸2078.2gを60℃で30分間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で20時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が3.0dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgを用いて、前述の方法により紡糸した。

こうして得られた糸を前述の方法を用いて耐久性の評価を実施したところ、光暴露試験では75%、高温高湿下の保管試験では37%と実施例1と比較して劣った結果となった。

### 【0030】

#### 【発明の効果】

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を充分に維持することができ、且つキセノン光に暴露した後の強度保持率の高いポリベンザゾール繊維からなる複合材料を提供できた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を充分に維持することができ、且つキセノン光に暴露した後の強度保持率の高いポリベンザゾール繊維からなる複合材料を提供すること。

【解決手段】 分子構造中に—N=及び／又はNH—基を有する化合物、ペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類、又はジオキサジン類である熱分解温度が200℃以上の高耐熱性であり鉛酸に溶解する有機顔料をポリベンザゾール繊維に含有させることにより、キセノン光100時間暴露後の強度保持率が50%以上であり、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上のポリベンザゾール繊維とし、かかる繊維を少なくとも一部に用いて複合材料とする。

特願2002-314710

出願人履歴情報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
氏 名 東洋紡績株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 9日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
氏 名 東洋紡績株式会社